13-6 根据热力学第二定律（　）。

(A) 自然界中的一切自发过程都是不可逆的；

(B) 不可逆过程是不能向相反方向进行的过程；

(C) 热量可以从高温物体传到低温物体，但不能从低温物体传到高温物体；

(D) 任何过程总是沿着熵增加的方向进行.

(A)

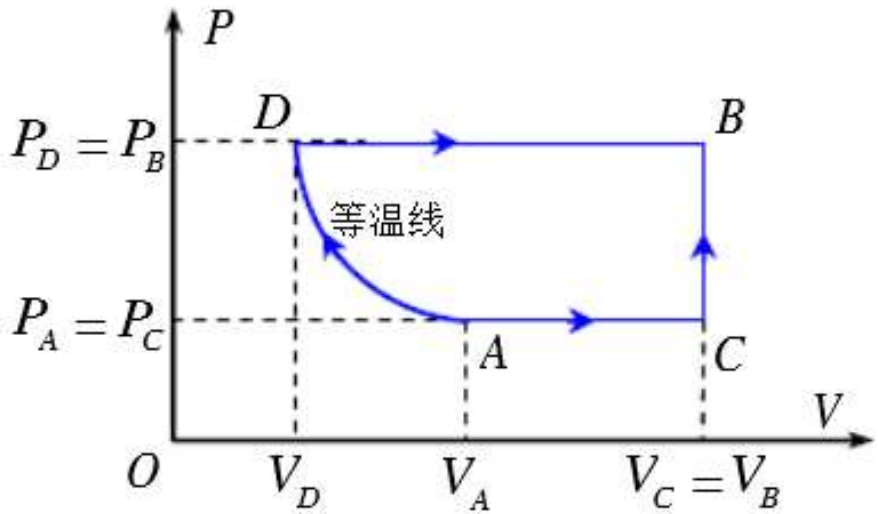
13-37 有ν mol定体热容$3R/2$的理想气体，从状态A（p_A、V_A、T_A）分别经如图所示的ADB过程和ACB过程，到达状态B（p_B、V_B、T_B）。问在这两个过程中气体的熵变各为多少？图中AD是等温线。

解：

$$\Delta S_{ADB} = \int_A^D \frac{dQ}{T} + \int_D^B \frac{dQ}{T}$$

$$= \nu R \ln\frac{V_D}{V_A} + \nu C_{p,m} \ln\frac{T_B}{T_D}$$

$$= \nu R \ln\frac{V_B}{V_A} + \nu C_{V,m} \ln\frac{T_B}{T_A}$$



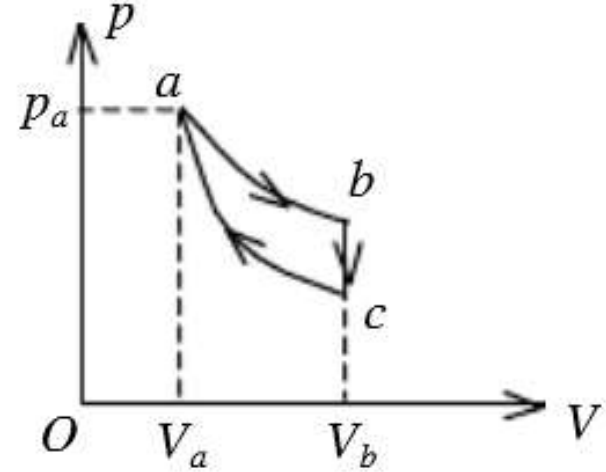
$$\Delta S_{ACB} = \int_A^C \frac{dQ}{T} + \int_C^B \frac{dQ}{T}$$

$$= \nu C_{p,m} \ln\frac{T_C}{T_A} + \nu C_{V,m} \ln\frac{T_B}{T_C} = \nu C_{V,m} \ln\frac{T_B}{T_A} + \nu R \ln\frac{T_C}{T_A}$$

$$= \nu R \ln\frac{V_B}{V_A} + \nu C_{V,m} \ln\frac{T_B}{T_A}$$

13-38 气缸内有0.1mol的氧气，（视为刚性分子的理想气体），作如图所示的循环过程，其中ab为等温过程，bc为等体过程，ca为绝热过程．已知$V_b = 3V_a$，求：(1) 该循环的效率?

(2) 从状态b到状态c，氧气的熵变ΔS．



解： (1) ab，吸热 $Q_{ab} = \nu RT\ln\frac{V_b}{V_a} = \nu RT\ln 3$

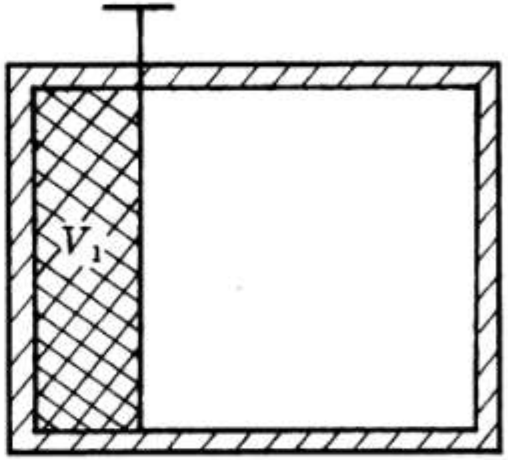
bc，放热 $|Q_{bc}| = \nu C_{V,m}(T_b - T_c)$

ca，绝热 $V_c^{\gamma-1}T_c = V_a^{\gamma-1}T_a$

$$\frac{T_c}{T_a} = \left(\frac{V_a}{V_c}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{3}\right)^{2/5} \qquad \eta = 1-\frac{Q_2}{Q_1} = 1-\frac{\nu C_{V,m}\left(1-(1/3)^{2/5}\right)T}{\nu RT\ln 3} = 19.1\%$$

(2) $$\Delta S = \int_b^c \frac{dQ}{T} = \nu C_{V,m}\ln\frac{T_c}{T_b} \qquad \Delta S = \int_b^a \frac{dQ}{T} + \int_c^a \frac{dQ}{T} = \nu R\ln\frac{V_a}{V_b} = -0.91\text{J/K}$$

13-40 有一体积为2.0×10^{-2}m^{3}的绝热容器，用一隔板将其分为两部分，如图所示。开始时在左边(体积V_1=5.0×10^{-3} m^3)一侧充有1mol理想气体，右边一侧为真空。现打开隔板让气体自由膨胀而充满整个容器，求熵变。

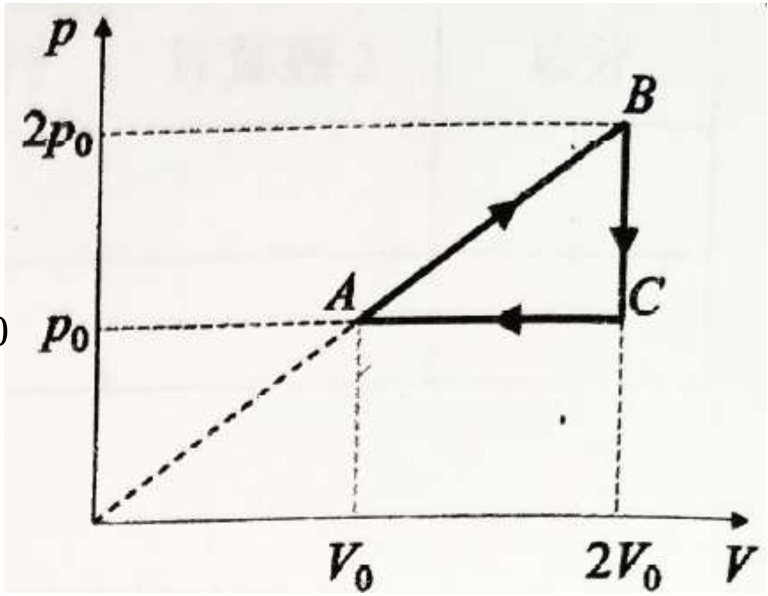


解： 理想气体绝热自由膨胀过程，气体内能不变，温度不变。

假设一可逆等温膨胀过程连接初、末态

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\mathrm{d}Q}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\nu R\frac{\mathrm{d}V}{V}=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}=11.52\ \mathrm{J/K}$$

补充1. 如图所示，一定量（刚性）双原子分子理想气体经历的循环过程由直线过程AB、等体过程BC和等压过程CA构成的。求：(1)理想气体在AB过程中内能的该变量ΔE、对外界做的功W和从外界吸收的热量Q；(2)在一个循环中理想气体对外界所做的功；(3)循环的效率；(4)AB过程的摩尔热容



$$(1)\, i = 5,$$

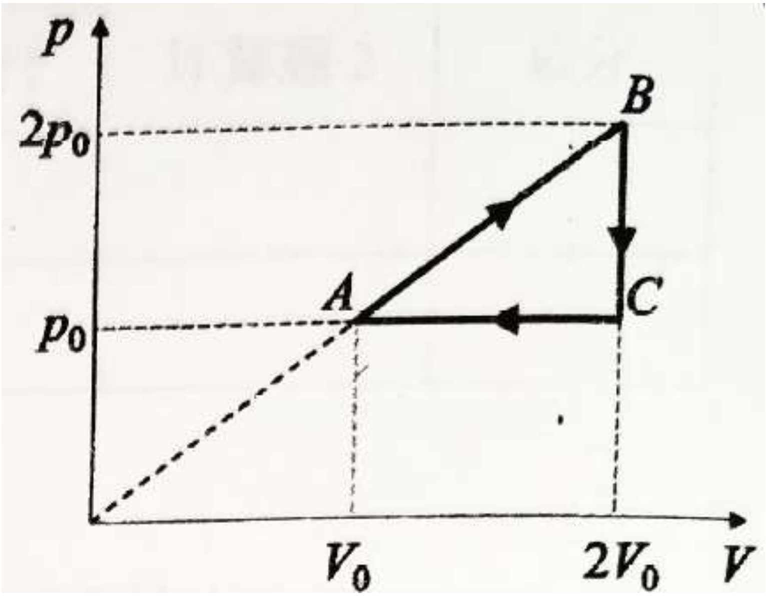
$$\Delta E_{AB} = \nu \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{i}{2} \Delta(pV) = \frac{15}{2} p_0 V_0$$

$$W_{AB} = \int_A^B p \mathrm{d}V = \frac{3p_0 V_0}{2}$$

$$Q_{AB} = \Delta E + W = 9 p_0 V_0$$

(2) $W=\frac{1}{2}p_0V_0$

(3) $\eta=\frac{W}{Q_1}=\frac{W}{Q_{AB}}=5.6\%$



(4)AB过程方程 $p=\frac{p_0}{V_0}V$,

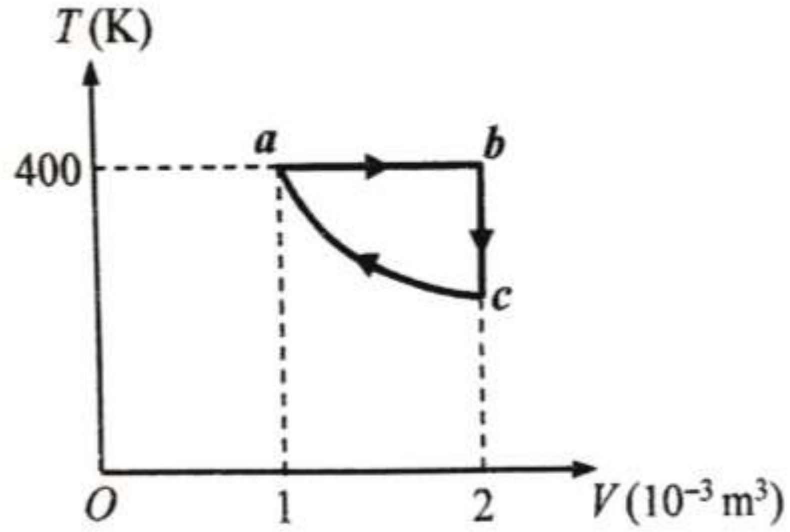
$$p\mathrm{d}V=V\mathrm{d}p\Rightarrow p\mathrm{d}V=\frac{1}{2}\nu R\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}Q_{AB}=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V=\nu\frac{i}{2}R\mathrm{d}T+\frac{1}{2}\nu R\mathrm{d}T=\nu\frac{i+1}{2}R\mathrm{d}T$$

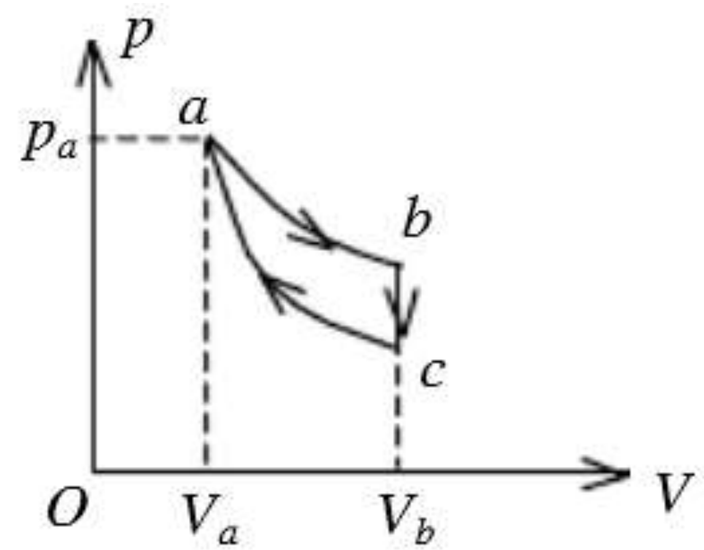
$$C_m=\frac{i+1}{2}R=3R=25\ \mathrm{J/mol/K}$$

或 $C_m=\frac{Q}{v\Delta T}=\frac{QR}{\Delta(pV)}=3R$

补充2. 1mol刚性双原子分子理想气体，其循环过程的T-V曲线如图。已知ca为绝热过程，求：(1)c点的热力学温度；(2)经过一个循环，系统对外界所作的净功；(3)工作在该循环下热机的效率。



解: pV图如图



(1) $i = 5, \gamma = 7/5$

$$\frac{T_c}{T_a} = \left(\frac{V_a}{V_c}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2/5}$$

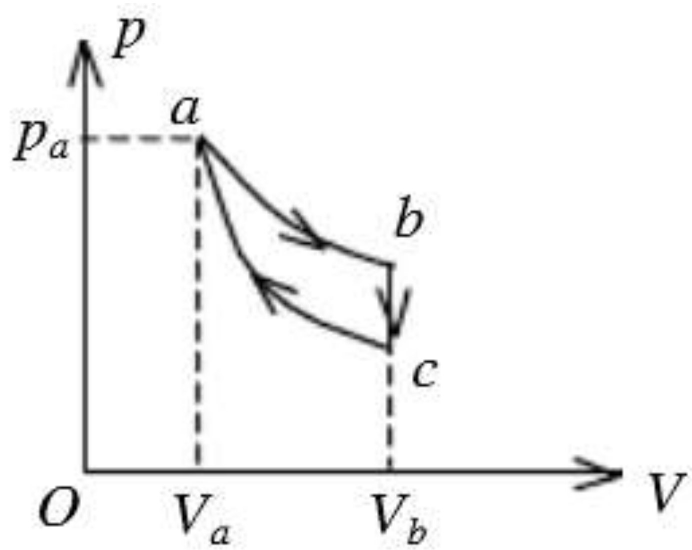
$T_c = (1/2)^{2/5} T_a = 303.14\text{K}$

(2) $$W_{ab} = \nu RT \ln\frac{V_b}{V_a} = \nu RT \ln 2 = 2304\,J$$

$$W_{bc} = 0$$

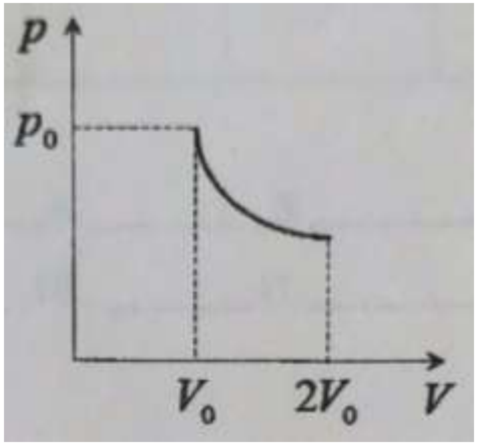
$$W_{ca} = \frac{p_aV_a - p_cV_c}{1-\gamma} = -\nu\frac{i}{2}R(T_a - T_c) = -2012\,J$$

$$W = 292\text{ J}$$



(3) $$\eta = \frac{W}{Q_{ab}} = \frac{W}{W_{ab}} = 12.7\%$$

补充3. 一定量的单原子分子的理想气体经历准静态过程 pV^2 = 常数，体积变为原来的两倍。已知p_0和V_0，求（1）整个过程中，气体对外界做的功；（2）整个过程中，气体内能的改变量；（3）该过程的摩尔热容；（4）整个过程中，1mol这种气体的熵变。



解：(1) $$W=\int_{V_0}^{2V_0} p dV=\int_{V_0}^{2V_0}\frac{p_0V_0^2}{V^2}dV=\frac{p_0V_0}{2}$$

(2) $$i=3, C_{V,m}=\frac{3}{2}R$$

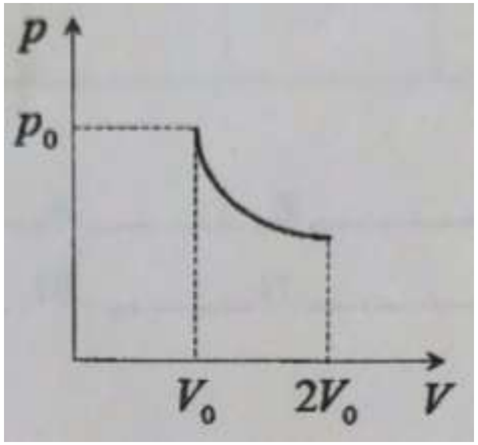
$$p_2=\frac{p_0V_0^2}{(2V_0)^2}=\frac{p_0}{4}$$

$$\Delta E=\nu C_{V,m}\Delta T=\frac{3}{2}\Delta(pV)=\frac{3}{2}\left(\frac{p_0}{4}2V_0-p_0V_0\right)=-\frac{3}{4}p_0V_0$$

(3) $pV^2 = C \Longrightarrow VT = C'$

$$\Longrightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$$

$$\Longrightarrow pdV = \frac{C}{V^2}dV = -\frac{C}{V}\frac{dT}{T} = -\nu RdT$$



$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V = \frac{3}{2}\nu R\mathrm{d}T - \nu R\mathrm{d}T = \frac{1}{2}\nu R\mathrm{d}T$$

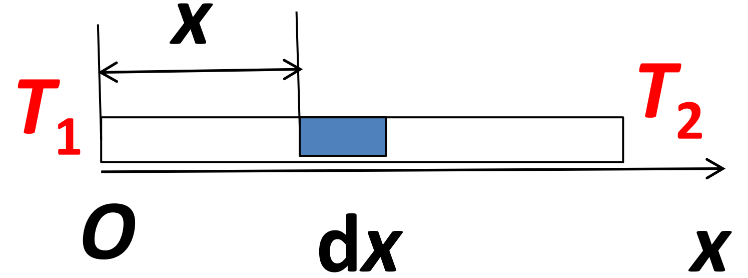
$$C_m = \frac{\mathrm{d}Q}{\nu \mathrm{d}T} = \frac{1}{2}R$$

或 $Q = \Delta E + W = -\frac{1}{4}p_0V_0 = \nu C_m \Delta T = -\nu C_m \frac{T_0}{2} = -\frac{C_m p_0 V_0}{2R}$

(4) $\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{2}R\int\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{1}{2}R\ln\frac{T_2}{T_0} = \frac{1}{2}R\ln\frac{V_0}{2V_0} = -\frac{1}{2}R\ln 2$

或 $\Delta S = \int\frac{\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V}{T} = \nu C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_0} + \nu R\ln\frac{V_2}{V_0} = -\frac{1}{2}R\ln 2 = -2.88\ \mathrm{J/K}$

习题13-41 一均匀细杆长L，单位长度的热容为C_l, 开始时沿细杆方向温度由低到高分布，一端为T_1，一端为T_2 ($>T_1$)。在热传导作用下，最后温度均为为$(T_1+T_2)/2$，求该过程细杆的熵变。



解：杆上任一小段dx的熵变

$$dS_x = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1+\frac{T_2-T_1}{L}x}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_l\,dx\,dT}{T}$$

$$= C_l\,dx\,[\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \ln(T_1+\frac{T_2-T_1}{L}x)]$$

整个杆的熵变

$$\Delta S = \int dS_x = C_l \int_0^L [\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \ln(T_1+\frac{T_2-T_1}{L}x)]\,dx$$

$$= C_l L(\ln\frac{T_1+T_2}{2} - \frac{T_2\ln T_2 - T_1\ln T_1}{T_2-T_1} + 1)$$